

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-286397  
(P2002-286397A)

(43)公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
F 2 8 F 21/04		F 2 8 F 21/04	4 G 0 0 1
C 0 4 B 35/584		F 2 2 B 37/04	
F 2 2 B 37/04		C 0 4 B 35/58	1 0 2 D

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2001-90388(P2001-90388)

(22)出願日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72)発明者 濱吉 繁幸

福岡県北九州市若松区北浜一丁目9番1号

日立金属株式会社若松工場内

Fターム(参考) 4G001 BA03 BA06 BA09 BA32 BB03  
BB06 BB09 BB32 BB73 BC13  
BC23 BC42 BC54 BD01 BD03  
BD14

(54)【発明の名称】 熱交換器用伝熱管

(57)【要約】

【課題】 熱伝達効率が高く、かつ熱応力による割れやクラックを防止できる熱交換器用伝熱管を提供する。

【解決手段】 窒化ケイ素を主成分する窒化ケイ素質焼結体からなり、窒化ケイ素質焼結体の常温における熱伝導率が70W/(m・K)以上、4点曲げ強度が600MPa以上であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化ケイ素を主成分とする窒化ケイ素質焼結体からなる熱交換器用伝熱管であって、窒化ケイ素質焼結体の常温における熱伝導率が $70\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であることを特徴とする熱交換器用伝熱管。

【請求項2】 窒化ケイ素質焼結体の常温における4点曲げ強度が $600\text{ MPa}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の熱交換器用伝熱管。

【請求項3】 窒化ケイ素質焼結体中のアルミニウムの含有量が $0.2$ 重量%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の熱交換器用伝熱管。

【請求項4】 窒化ケイ素質焼結体中の酸素の含有量が $3.0$ 重量%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱交換器用伝熱管。

【請求項5】 前記窒化ケイ素質焼結体からなる肉厚 $4\text{ mm}$ 以上の管状体に熱電対を挿入し、熱電対の先端を管状体の底面に当接させて、この管状体を溶湯に浸漬させて熱電対による测温したとき常温から $200^\circ\text{C}$ に到達するまでの温度感知の最大傾きが $3^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱交換器用伝熱管。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱交換システムに用いられる熱交換器用伝熱管に関し、特に窒化ケイ素質焼結体からなる熱交換器用伝熱管に関する。

## 【0002】

【従来の技術】焼却、発電プラントなどで発生する高温廃ガスの持つ熱エネルギーを有効利用し、プラント全体としてエネルギー効率を上げるため、高温廃ガスが発生もしくは通過する空間に隔壁として熱交換器用伝熱管を配置し、その伝熱管の内部に低温の被加熱ガスを送り込み、熱伝達により被加熱ガスを加熱する方式の熱交換器が用いられている。従来の熱交換システムにおいては、金属製の伝熱管が用いられていたが、使用温度が $1000^\circ\text{C}$ 以上と高いうえ、ガス自体の腐食性が強いため不適であった。このため、これに代わるものとして、例えば特開2000-193384号公報、特開2000-18850号公報などに示される窒化ケイ素などのセラミックスからなる伝熱管が使われている。

【0003】特開2000-193384号公報には、一端が開口され他端が閉塞した筒状体、または両端が開口した筒状体からなり、その外周面が高温雰囲気中に晒され、内部で熱交換用の流体を流通させるようにした熱交換器用伝熱管であって、気孔率が $10\sim35\%$ で、熱衝撃温度 $500^\circ\text{C}$ での初期室温強度からの劣化率が $40\%$ 以下であるセラミックスを用いた熱交換器用伝熱管が記載されている。このセラミックスとしては、平均粒径が $5\sim50\mu\text{m}$ のSiC結晶粒子を $10\sim30$ 重量%、平均粒径が $0.5\sim5\mu\text{m}$ のSi結晶粒子またはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子を $60\sim85$ 重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を $1\sim5$ 重量%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を $0.1\sim5$ 重量%含有する多孔質複合セラミックスを用いる。同公報の表1、表2に示す本発明の試料No. 17（粗大SiC粒子を $10$ 重量%、微細Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子を $78$ 重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を $3.5$ 重量%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を $3.0$ 重量%を含有する窒化ケイ素系の複合セラミックス）の熱伝導率は $22\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、本発明の範囲外である試料No. 15（粗大SiC粒子を $5$ 重量%、微細Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子を $88$ 重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を $1.5$ 重量%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を $2.0$ 重量%を含有する窒化ケイ素系の複合セラミックス）の熱伝導率は $28\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ であることが記載されている。

【0004】特開2000-18850号公報には、内外で熱交換を行なうようにした伝熱管をセラミックスで形成するとともに、その内面に複数のフィンを一体的に形成した熱交換器用伝熱管が記載されている。この熱交換器用伝熱管は、伝熱管内面の表面積を増やすことができるため、熱伝達効率を高くできる。伝熱管をなすセラミックスとしては、炭化ケイ素や窒化ケイ素などを用いる。同公報の表5に示す窒化ケイ素の熱伝導率は $20\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ であることが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記従来の窒化ケイ素からなる熱交換器用伝熱管においては、その熱伝導率が高々 $20\sim30\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ である。そこで、伝熱管の熱伝達効率を高くするために、伝熱管の内面あるいは外面にフィンを設けたりして伝熱管の表面積を増やしていた。そのため、伝熱管の製作が煩雑になったり、設備の省スペースの妨げとなっていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記従来の窒化ケイ素からなる熱交換器用伝熱管においては、その熱伝導率が高々 $20\sim30\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ である。そこで、伝熱管の熱伝達効率を高くするために、伝熱管の内面あるいは外面にフィンを設けたりして伝熱管の表面積を増やしていた。そのため、伝熱管の製作が煩雑になったり、設備の省スペースの妨げとなっていた。

【0006】また、伝熱管の熱伝達効率が劣るために、大型化したり、バーナーを近づけたりすると、伝熱管の表面部と内部に極端な温度差を生じ、熱応力のため割れやクラックが生じる問題があった。

【0007】したがって、本発明は熱伝達効率が高く、かつ熱応力による割れやクラックを防止できる熱交換器用伝熱管を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の熱交換器用伝熱管は、窒化ケイ素を主成分とする窒化ケイ素質焼結体からなり、窒化ケイ素質焼結体の常温における熱伝導率が $70\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であることを特徴とする。本発明において、窒化ケイ素質焼結体の常温における4点曲げ強度が $600\text{ MPa}$ 以上であることを特徴とする。窒化ケイ素質焼結体中のアルミニウムの含有量が $0.2$ 重量%以下であることが好ましい。また、窒化ケイ素質焼結体中の酸素の含有量が $3.0$ 重量%以下であることが好ましい。

## 【0009】

【作用】本発明は熱交換器用伝熱管を形成する材料自体の熱伝導率を高めることにより、伝熱管の表面から内部

へ熱を迅速にかつ効率よく伝達させることができ、伝熱管の表面と内部の温度差を緩和し、熱応力による割れを防止できる。従来の窒化ケイ素質焼結体は、常温における熱伝導率が高々20~30W/(m・K)程度であるが、本発明の窒化ケイ素質焼結体は、焼結体中に不純物として存在するアルミニウムおよび酸素の含有量を低減することにより、70W/(m・K)以上の熱伝導率を得ることができる。

【0010】窒化ケイ素質焼結体中に不純物として存在する異種イオン、特にアルミニウム、酸素はフォノン散乱源となり熱伝導率を低減させる。窒化ケイ素質焼結体は、窒化ケイ素粒子相とその周囲の粒界相とから構成され、アルミニウムおよび酸素はこれら二相にそれぞれ含有される。アルミニウムは、窒化ケイ素の構成元素であるケイ素のイオン半径に近い窒化ケイ素粒子内に容易に固溶する。アルミニウムの固溶により窒化ケイ素粒子自身の熱伝導率が低下し、結果として焼結体の熱伝導率が著しく低下する。

【0011】また、焼結助剤として主に酸化物を添加するため、酸素の多くは粒界相成分として存在する。焼結体の高熱伝導化を達成するには、主相の窒化ケイ素粒子に比べて熱伝導率が低い粒界相の量を低減することが肝要であり、焼結助剤成分の添加量を相対密度85%以上の焼結体が得られる量を最小限とし、酸素量を低減させることが必要である。

【0012】また、窒化ケイ素質焼結体中の窒化ケイ素粒子の性状を最適化することにより、使用中の機械的応力および衝撃に十分に耐えられる曲げ強度を得ることができる。窒化ケイ素質焼結体中の $\beta$ 型窒化ケイ素粒子のうち、短軸径5 $\mu$ m以上の $\beta$ 型窒化ケイ素粒子の割合が、10体積%以上では焼結体の熱伝導率は向上するが、組織中に導入された粗大粒子が破壊の起点として作用するため破壊強度が著しく低下し、600MPa以上の曲げ強度が得られない。したがって、窒化ケイ素質焼結体中の $\beta$ 型窒化ケイ素粒子のうち、短軸径5 $\mu$ m以上の $\beta$ 型窒化ケイ素粒子の割合が10体積%未満であることが好ましい。同様に、組織中に導入された粗大粒子が破壊の起点として作用することを抑えるために、 $\beta$ 型窒化ケイ素粒子のアスペクト比が1.5以下であることが好ましい。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】図1は本発明実施例の熱交換器用伝熱管の概略図である。図1において、熱交換器用伝熱管1は中空部2を有する管状体であり、本発明の窒化ケイ素質焼結体からなる。そして、焼却、発電プラントなどで使用される熱交換器において、高温廃ガスが発生もしくは通過する空間に隔壁として熱交換器用伝熱管1を配置し、伝熱管1の内部に低温の被加熱ガスを送り込み、熱伝達により被加熱ガスを加熱する。図1のような本発明実施例の熱交換器用伝熱管では、製作が容易で構

造的にも設備の省スペースの妨げとならない。ただし、これらの利点は得られないものの、本発明の熱交換器用伝熱管は伝熱管の内面あるいは外面にフィンを設けても構わない。

【0014】次に熱交換器用伝熱管1の製造方法について説明する。平均粒径0.5 $\mu$ mの窒化ケイ素粉末に、焼結助剤として、平均粒径0.2 $\mu$ mの酸化マグネシウム粉末を2.8体積%、平均粒径0.2 $\mu$ mの酸化アルミニウム粉末を0.08体積%、平均粒径2.0 $\mu$ mの酸化イットリウム粉末を0.4体積%添加し、適量の分散剤を加えエタノール中で粉砕、混合した。ついで、真空乾燥後、篩を通して造粒した後、ゴム型に充填し、静水圧により冷間静水圧プレス(CIP)を行い、伝熱管1となる成形体を作製した。これらの成形体を1750℃、9気圧の窒素ガス雰囲気中で5時間焼成し、本発明の窒化ケイ素質焼結体を得た。

【0015】得られた窒化ケイ素質焼結体から、直径10mm×厚さ3mmの熱伝導率および密度測定用の試験片、縦3mm×横4mm×長さ40mmの4点曲げ試験片を採取した。密度はマイクロメータによる寸法測定と重量測定の結果から求めた。熱伝導率はレーザーフラッシュ法により常温での比熱および熱拡散率を測定し熱伝導率を算出した。4点曲げ強度は常温にてJIS R1606に準拠して測定を行った。また、窒化ケイ素粒子の体積%は、焼結体をフッ化水素酸にて粒界ガラス相を溶出することにより、窒化ケイ素粒子を個々に取り出しSEM観察して求めた。本発明では、面積%の値を体積%として評価した。窒化ケイ素質焼結体中のアルミニウム含有量は誘導プラズマ発光分析法(略称ICP法)により、酸素含有量は赤外線吸収法により測定した。

【0016】本発明の窒化ケイ素質焼結体からなる熱交換器用伝熱管1は、密度が99.2%、常温における熱伝導率が85W/(m・K)、常温における4点曲げ強度が720MPaであった。また、窒化ケイ素質焼結体中のアルミニウムの含有量が0.01重量%、酸素の含有量が0.01重量%、窒化ケイ素質焼結体中の $\beta$ 型窒化ケイ素粒子のうち短軸径が5 $\mu$ m以上の $\beta$ 型窒化ケイ素粒子の割合が2体積%であった。

【0017】また、本発明の窒化ケイ素質焼結体および従来の伝熱管材料でもある比較例のサイアロン焼結体から、直径60mm×長さ25mmの試験片を採取し、各試験片を800℃に加熱した状態から0℃の水中に沈降させる水中急冷試験を行った。その結果、サイアロン焼結体の急冷面には亀甲羅状にき裂が発生したが、窒化ケイ素質焼結体の急冷面にはき裂は見られず、耐熱衝撃性に優れることを確認できた。

【0018】図2は本発明の窒化ケイ素質焼結体の熱応答性試験に用いた管状体を示す。図2に示すように、本発明の窒化ケイ素質焼結体からなる肉厚4mmの管状体7を作製した。管状体7は内径18mm、外径26mm

m、長さ450mmで片方の先端部が半球状に閉塞された形状である。この管状体7の中に、Kタイプの熱電対8を挿入し、熱電対8の先端が管状体7の底面に当接するように支持体9により支持した。

【0019】そして、溶湯温度620℃、重量約3kgの純アルミニウムの溶湯中に管状体7の閉塞された先端部側を浸漬させて、熱電対8により溶湯の温度を測定した。図3は測温開始からの経過時間(秒)と温度(℃)の結果を示す。本発明材では測温開始から約60秒後に200℃、約150秒後に500℃、約390秒後に620℃になった。比較例のサイアロンを用いて管状体を作製し同様の熱応答性試験を行ったところ、測温開始から約65秒後に200℃、約160秒後に500℃、約420秒後に620℃になった。よって、本発明の窒化ケイ素質焼結体はサイアロン焼結体に比べ、溶湯の熱が管状体の表面を経て管状体内部の熱電対にまで速く到達できた。本発明の窒化ケイ素質焼結体からなる熱交換器用伝熱管は、この熱応答性試験の熱電対による測温において常温から200℃に到達するまでの温度感知の最大傾き、すなわち熱応答性を表わす最大感知速度が3℃/20秒以上であることが好ましい。

【0020】本発明の熱交換器用伝熱管1を熱交換器に組み込み、外表面を1000℃以上の廃ガスに晒して熱交換の使用に供したところ、従来の窒化ケイ素やサイアロン製の熱交換器用伝熱管に比べ熱伝達効率は格段に高くなり、使用中の熱応力による割れやクラックも生じなかった。

【0021】

【発明の効果】本発明の熱交換器用伝熱管は熱伝導率が高いため、伝熱管の表面から内部へ熱を迅速にかつ効率よく伝達するので、伝熱管の表面と内部の温度差が緩和され、熱応力による割れを防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例の熱交換器用伝熱管の概略断面図を示す。

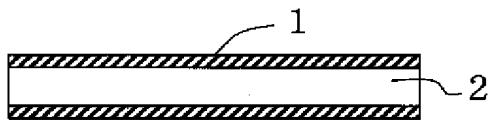
【図2】熱応答性試験に用いた管状体の概略断面図を示す。

【図3】熱応答性試験の測温開始からの経過時間と温度の結果を示す。

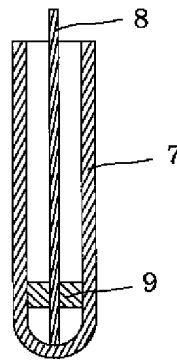
【符号の説明】

1 熱交換器用伝熱管、 2 中空部、 7 管状体、  
8 熱電対、 9 支持体

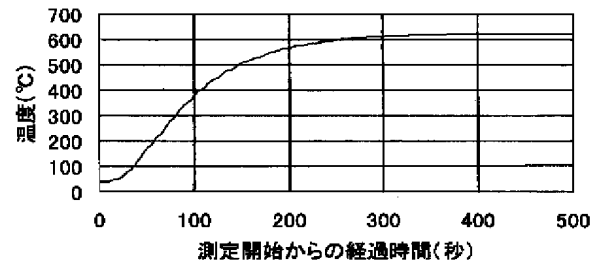
【図1】



【図2】



【図3】



**PAT-NO:** JP02002286397A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2002286397 A  
**TITLE:** HEAT TRANSFER TUBE FOR HEAT EXCHANGER  
**PUBN-DATE:** October 3, 2002

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
HAMAYOSHI, SHIGEYUKI	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
HITACHI METALS LTD	N/A

**APPL-NO:** JP2001090388

**APPL-DATE:** March 27, 2001

**INT-CL (IPC):** F28F021/04 , C04B035/584 , F22B037/04

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a heat transfer tube for a heat exchanger which has a high heat transfer efficiency and can prevent a split or a crack due to a thermal stress.

**SOLUTION:** The heat transfer tube for the heat exchanger comprises a silicon nitride sintered material containing a silicon nitride as a main component. The thermal conductivity of the silicon nitride sintered material at the ambient temperature is 70 W/(m.K) or more, and its four-point bending strength is 600 MPa or more.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO